

⑪

Auslegeschrift 23 66 264

⑫

Aktenzeichen: P 23 66 264.8-44

⑬

Anmeldetag: 2. 1. 73

⑭

Offenlegungstag: —

⑮

Bekanntmachungstag: 30. 4. 80

③①

Unionspriorität:

③② ③③ ③① —

⑤④

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von medizinischen Weißölen

⑥②

Ausscheidung aus: P 23 00 038.6

⑦①

Anmelder: BASF AG, 6700 Ludwigshafen

⑦②

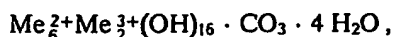
Erfinder: Ripperger, Willi, Dipl.-Chem. Dr., 6710 Frankenthal; Reitz, Ortwin, Dr., 6900 Heidelberg; Broecker, Franz Josef, Dipl.-Chem. Dr.; Marosi, Laszlo, Dipl.-Chem. Dr.; 6700 Ludwigshafen

⑤⑥

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:
DE-OS 20 50 908

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von medizinischen Weißölen aus Aromaten, Stickstoff-, Sauerstoff- und Schwefelverbindungen enthaltenden Erdölfractionen mit einem Siedebereich zwischen 200 und 550°C, die gegebenenfalls einer Solventextraktion unterzogen worden sind, durch katalytische Hydrierung in zwei Stufen an verschiedenen Hydrierungskatalysatoren, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Hydrierstufe in Gegenwart eines geschwefelten Katalysators, der Nickel, Molybdän und Phosphorsäure enthält und durch Tränkung eines Trägers mit einer phosphorsauren Nickelmolybdatlösung hergestellt worden ist, und die zweite Hydrierstufe in Gegenwart eines Katalysators, der aus einem durch Fällen aus einer wäßrigen Lösung erhaltenen Katalysatorvorläufer der Formel



wobei $\text{Me}^{2+} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ oder Mg und $\text{Me}^{3+} = \text{Al}$ oder Cr bedeuten, durch Verpressen, Calcinieren oberhalb von 350°C und Reduktion im Wasserstoffstrom hergestellt worden ist, durchgeführt wird.

2. Verfahren nach Ansprüche 1, dadurch gekennzeichnet, daß man in der zweiten Verfahrensstufe einen Hydrierkatalysator der obengenannten Formel anwendet, in der $\text{Me}^{2+} = \text{Ni}$ und $\text{Me}^{3+} = \text{Aluminium}$ bedeutet.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von medizinischen Weißölen. Hierbei werden unraffinierte bzw. rohe Mineralöle zur Herstellung medizinischer Weißöle in zwei katalytischen Verfahrensstufen ohne Verwendung von Edelmetallkatalysatoren hydriert.

Weißöle sind stark raffinierte Erdölfractionen, die frei von Sauerstoff-, Stickstoff- und Schwefelverbindungen sind und je nach dem vorgesehenen Verwendungszweck nur noch geringe Anteile an Aromaten (technische Weißöle) oder praktisch keine Anteile an Aromaten (medizinische Weißöle) mehr enthalten. Technische Weißöle finden vielfältige Verwendung als Trägeröle für Insektizide und Herbizide und als Komponenten für Druckfarben von Textilien bzw. Textilfasern. Medizinische Weißöle werden hauptsächlich zur Bereitung von Kosmetika und Arzneimitteln verwendet. Ferner werden medizinische Weißöle als Schmiermittel für Lebensmittelverarbeitungsmaschinen eingesetzt. Für diese Verwendungszwecke ist es erforderlich, daß das Weißöl geschmacksneutral, geruchlos, farblos und chemisch weitgehend inert ist, d. h. insbesondere keine toxischen Substanzen, wie Aromaten, enthält.

Ältere Verfahren zur Herstellung von Weißölen gehen von Erdölfractionen aus, die entweder direkt oder nach vorheriger teilweiser Entaromatisierung durch eine Solventextraktion, z. B. mit Furfurol, SO_2 , Phenol oder mit hochkonzentrierter Schwefelsäure bzw. Oleum raffiniert werden.

Es sind auch mehrstufige katalytische Raffinationsverfahren zur Herstellung von Weißölen bekannt, um die früher übliche Schwefelsäurebehandlung zu vermeiden. So wird in der DE-OS 16 45 791 ein zweistufiges katalytisches Verfahren beschrieben, bei dem eine aromatenarme Erdölfraction in einer ersten katalyti-

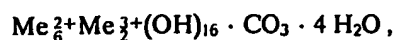
schen Verfahrensstufe in Gegenwart eines schwefelfesten Hydrierkatalysators und in einer zweiten Hydrierstufe in Gegenwart eines Edelmetalls enthaltenden Katalysators hydriert wird. Gemäß der offengelegten deutschen Anmeldung 20 50 908 werden zur Herstellung von medizinischen Weißölen aus Solventraffinaten in einem zweistufigen katalytischen Verfahren in der ersten Stufe ebenfalls schwefelfeste Katalysatoren und in der zweiten Stufe komplexe Katalysatoren eines Metalls der Gruppe VIII des Periodensystems eingesetzt.

Das Hauptproblem bei der Herstellung von Weißölen, insbesondere medizinischen Weißölen, sind die sehr geringen maximal zulässigen Restaromatengehalte. Es ist daher wichtig, einen genügend aktiven Hydrierkatalysator zu finden, da die Aromatenhydrierung durch das hohe Molekulargewicht der Einsatzprodukte und durch das Vorliegen polykondensierter aromatischer Verbindungen aus kinetischen Gründen sehr erschwert ist. Um spezifikationsgerechte Weißöle durch katalytische Hydrierung herstellen zu können, war man bisher darauf angewiesen, selbst bei Verwendung von Edelmetallkatalysatoren von aromatenarmen Erdölen, den sogenannten naphthenbasischen Ölen, auszugehen (vgl. dazu DE-OS 16 45 791). Bei Verwendung von Nichtedelmetallkatalysatoren war es erforderlich, den Aromatengehalt in der zu hydrierenden Erdölfraction durch Solventextraktion auf vorzugsweise weniger als 5% herabzusetzen (vgl. DE-OS 20 50 908).

Ein weiteres Problem bei der Hydrierung von aromatenreicheren Weißölvorprodukten ist die bei der Aromatenhydrierung freiwerdende Hydrierwärme. Man ist gezwungen, durch den Einbau von Kühlzonen in den Reaktor den Temperaturanstieg während der Hydrierung zu begrenzen, da bei gegebenem Druck durch einen zu starken Temperaturanstieg das thermodynamische Gleichgewicht nach der Seite der Dehydrierung der Aromaten verschoben würde. Ein Einbau von Kühlzonen würde die Anlagekosten erheblich erhöhen.

Es bestand daher die Aufgabe, ein Verfahren zur katalytischen Raffination von Weißölvorprodukten zu medizinischen Weißölen zu entwickeln, bei dem die geschilderten Nachteile nicht auftreten.

Die Erfindung betrifft daher ein Verfahren zur Herstellung von medizinischen Weißölen aus Aromaten, Stickstoff-, Sauerstoff- und Schwefelverbindungen enthaltenden Erdölfractionen mit einem Siedebereich zwischen 200 und 550°C, die gegebenenfalls einer Solventextraktion unterzogen worden sind, durch eine katalytische Hydrierung in zwei Stufen an verschiedenen Hydrierungskatalysatoren, bei dem man die erste Hydrierstufe in Gegenwart eines geschwefelten Katalysators, der Nickel, Molybdän und Phosphorsäure enthält und der durch Tränkung eines Trägers mit einer phosphorsauren Nickelmolybdatlösung hergestellt worden ist, und die zweite Hydrierstufe in Gegenwart eines Katalysators, der aus einem durch Fällen aus einer wäßrigen Lösung erhaltenen Katalysatorvorläufer der Formel



wobei $\text{Me}^{2+} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ oder Mg und $\text{Me}^{3+} = \text{Al}$ oder Cr bedeuten, durch Verpressen, Calcinieren oberhalb von 350°C und Reduktion im Wasserstoffstrom hergestellt worden ist, durchgeführt.

Eine vorteilhafte Ausführungsform besteht darin, daß man in der zweiten Verfahrensstufe einen Hydrierkatalysator der obengenannten Formel anwendet, in der

$\text{Me}^{2+} = \text{Ni}$ und $\text{Me}^{3+} = \text{Aluminium}$ bedeutet.

Geeignete Ausgangsprodukte zur Herstellung von Weißölen medizinischer Qualität sind Öle mit einem Siedebereich zwischen 200 und 550°C, wie z. B. Gasölfractionen mit einem Siedebereich von 220 bis 340°C, Spindelöl- oder Schmierölfractionen. Höher-siedende Ausgangsprodukte erfordern dabei allgemein schärfere Raffinationsbedingungen. Der Aromatengehalt der Rohstoffe ist nicht besonders kritisch, da die Aromaten durch Hydrierung in der ersten Verfahrens-stufe weitgehend reduziert werden können. Nur in besonders gelagerten Fällen, wenn der Aromatengehalt des Rohstoffs beträchtliche Werte, z. B. über 30%, annimmt, ist es gegebenenfalls zweckmäßig, die Aromaten zuvor durch eine Extraktion teilweise zu entfernen.

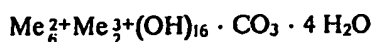
Für die erste katalytische Raffinationsstufe wird ein sulfidischer Katalysator verwendet, der im oxidischen Zustand, bezogen auf das Katalysatorgewicht, 3 bis 6% Nickeloxid, 10 bis 15% Molybdänoxid und 3 bis 6% o-Phosphorsäure auf einem Träger enthält. Als bevorzugter Träger wird Tonerde, insbesondere γ -Aluminiumoxid, verwendet. Der Träger besteht z. B. aus 100 bis 95 Gewichtsprozent γ -Aluminiumoxid und bis zu 5 Gewichtsprozent SiO_2 . Die Herstellung des Katalysators unterscheidet sich von den üblichen Herstellungsmethoden für z. B. Kobalt/Molybdän, Nickel/Molybdän und Nickel/Wolfram enthaltende Katalysatoren durch die Tränkung mit einer phosphorsauren Nickelmolybdatlösung.

Dieser spezielle, Nickel, Molybdän und Phosphorsäure enthaltende Katalysator wird in der ersten Hydrierstufe zweckmäßig unter den nachfolgend genannten Bedingungen eingesetzt: Druckbereich 30 bis 200 bar, vorzugsweise 75 bis 200 bar; Temperaturbereich 250 bis 370°C, vorzugsweise 300 bis 350°C; Gas-zu-Öl-Verhältnis 0,1 bis 1,0 Nm^3 Wasserstoff pro kg Öl; Katalysatorbelastung 0,15 bis 1,0 kg Öl pro Liter Katalysator und Stunde.

Die Verwendung des genannten Katalysators bietet bei der Raffination von Vorprodukten für die Weißölerstellung einen erheblichen technischen Vorteil gegenüber den üblichen Raffinationskatalysatoren, da dieser bei gleichem Entschwefelungsgrad wesentlich mehr Aromaten hydriert. Es ist damit auch möglich, technische Weißöle, Druckfarbenöle oder Trägeröle für Insektizide in einer Stufe herzustellen. Bei zweistufiger Arbeitsweise zur Herstellung medizinischer Weißöle wird die zweite Hydrierstufe entlastet.

Durch die Verteilung der freiwerdenden Hydrierwärme auf zwei Hydrierstufen ist eine wirtschaftlichere Wärmeabfuhr ohne Einbau von Kühlzonen in den Reaktor der zweiten Stufe möglich. Ferner kann das Gesamtverfahren unter milderen Bedingungen, z. B. bei niedrigeren Temperaturen und Drücken, durchgeführt werden. Hierdurch wird die Spaltung des Rohstoffes weitgehend unterbunden und größere Viskositätsniedrigungen vermieden. Weiterhin brauchen bei einer eventuell vorgeschalteten Solventextraktion nur relativ wenig Aromaten entfernt zu werden.

Für die zweite katalytische Raffinationsstufe kommen Katalysatoren in Betracht, die aus Katalysatorvorläufern zugänglich sind, die durch Fällen geeigneter Verbindungen aus wäßriger Lösung erhalten werden und die allgemeine Formel



besitzen, wobei $\text{Me}^{2+} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ oder Mg und

$\text{Me}^{3+} = \text{Al}, \text{Cr}$ bedeuten. Die Herstellung solcher Katalysatoren ist in der DE-OS 20 24 282 beschrieben.

Bevorzugt werden Katalysatoren, die aus dem Katalysatorvorläufer



zugänglich sind. Aus diesem läßt sich durch Verpressen, Calcinieren oberhalb von 350°C und Reduktion im Wasserstoffstrom ein für Festbettreaktionen geeigneter Katalysator gewinnen, der ca. 64 Gewichtsprozent Nickel enthält. Er ist infolge seines hohen Metallgehalts und der Verteilung des Metalls außerordentlich hydrieraktiv. Durch die Verteilung des Metalls ist auch die Rekristallisationsneigung des Metalls gehemmt, wodurch die außerordentliche Hydrieraktivität vergleichsweise lange erhalten bleibt. Röntgenographische Untersuchungen haben ergeben, daß nach der Reduktion Nickel mit mittleren Kristallitgrößen im Bereich von 20 bis 60 Å vorliegt (zur Definition der mittleren Kristallitgröße vgl. Kluge-Alexander »X-ray reflection procedures«, John Wiley & Sons, 1954, S. 511 ff.). Bevorzugt werden Katalysatoren verwendet, die Nickel mit mittleren Kristallitgrößen von 20 bis 50 Å aufweisen. Wegen der hohen Hydrieraktivität dieser Nickelkatalysatoren ist es möglich, Katalysatoren mit niedrigeren Nickelgehalten bis herab zu weniger als 10% zu benutzen, da deren Hydrieraktivität in den meisten Fällen ausreicht. Für die Herstellung von Weißölen werden Katalysatoren mit Nickelgehalten zwischen 20 und 64% bevorzugt. Zur Herabsetzung des Nickelgehaltes des Katalysatorvorläufers dienen aktive Verdünnungsmittel. Unter »aktiven Verdünnungsmitteln« sollen verstanden werden groboberflächige Aluminiumoxide oder Aluminiumoxid/Siliciumdioxidgemische, die aufgrund ihrer Oberflächenbeschaffenheit selbst katalytisch wirksam sind und die Aktivität des aus dem Katalysatorvorläufer gewonnenen $\text{NiO-Al}_2\text{O}_3$ -Gemisches noch verstärken. Die Aktivität des Katalysators kann zusätzlich noch durch Einbringen von MgO , CaO , ZnO , B_2O_3 und TiO_2 in Mengen von 1 bis 10 Gewichtsprozent in bekannter Weise verändert werden.

Besonders geeignete oberflächenreiche Aluminiumoxide werden durch Ausfällen von Aluminiumoxidhydraten aus Aluminiumsalze enthaltenden wäßrigen Lösungen gewonnen. Man kann dabei von sauren Aluminiumsalzlösungen oder von Aluminatlösungen ausgehen und im ersten Fall mit Laugen, wie Ammoniak, im zweiten Fall mit Säuren, z. B. CO_2 , oder sauren Aluminiumsalzlösungen, die bekannten Zwischenstufen der Oxidhydrate, wie Bayerit, Hydrargillit oder Böhmit, und aus diesen nach bekannten Verfahren γ - bzw. η -Aluminiumoxide herstellen.

Die zweite katalytische Hydrierstufe wird zweckmäßig unter den nachfolgend genannten Bedingungen durchgeführt: Druckbereich 50 bis 250 bar, vorzugsweise 100 bis 200 bar; Temperaturbereich 200 bis 350°C, vorzugsweise 220 bis 330°C; Gas-zu-Öl-Verhältnis 0,1 bis 1,0 Nm^3 Wasserstoff pro kg Öl; Katalysatorbelastung 0,15 bis 2,0 kg Öl pro Liter Katalysator und Stunde.

Beispiel

Zur Herstellung eines medizinischen Weißöls wird von einer Erdölfraction mit einem Siedebereich von 360 bis 480°C, einer Dichte von 0,868 (20°C), einer Viskosität von 25,32 cSt/50°C und einem Schwefelgehalt von 0,37 Gewichtsprozent ausgegangen. Der

Aromatengehalt beträgt 11,6 Gewichtsprozent. Dieses Öl wird in einer ersten Stufe in Gegenwart des geschwefelten Katalysators A, dessen Herstellung nachfolgend beschrieben wird, unter verschiedenen Verfahrensbedingungen vorhydriert.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt:

Tabelle 1

	Versuch Nr.		
	1	2	3
Versuchsbedingungen:			
Druck (bar)	100	100	200
Temperatur (°C)	345	345	345
Durchsatz (kg/1 Kat · h)	0,15	0,25	0,15
Raffinat:			
Dichte 20°C (g/l)	0,849	0,852	0,851
Viskosität 50°C (cSt)	14,1	16,01	16,6
Schwefel (ppm)	0,2	0,3	0,2
Lichtabsorption DAB 7:			
275 nm (Limit 0,8)	10,01	19,8	1,6
295 nm (Limit 0,4)	6,5	17,8	0,7
300 nm (Limit 0,3)	5,8	15,8	0,6

Diese Ergebnisse zeigen, daß sich bereits bei einstufiger Verfahrensweise dank der besonders guten Hydrieraktivität von Katalysator A technische Weißöle von ausgezeichneter Qualität gewinnen lassen, die im Versuch Nr. 3 schon fast die Qualität medizinischer Weißöle erreichen.

Um ein medizinisches Weißöl von DAB 7-Qualität herzustellen, wird das Raffinat von Versuch Nr. 2 der Tabelle 1 anschließend in einer zweiten Hydrierstufe in Gegenwart des Katalysators B, dessen Herstellung im nachfolgenden beschrieben wird, weitgehend entaromatisiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt:

Tabelle 2

	Versuch Nr.	
	4	5
Versuchsbedingungen:		
Druck (bar)	100	200
Temperatur (°C)	280	280
Durchsatz (kg/1 Kat · h)	0,15	0,15
Raffinat:		
Dichte 20°C (g/l)	0,851	0,850
Viskosität 50°C (cSt)	15,8	15,9
Lichtabsorption DAB 7:		
275 nm (Limit 0,8)	0,7	0,3
295 nm (Limit 0,4)	0,24	0,1
300 nm (Limit 0,3)	0,21	0,1

Bereits bei einem für die Weißölherstellung relativ niedrigen Druck von 100 bar wird ein Weißöl erhalten, das den Anforderungen des DAB 7 an medizinische bzw. pharmazeutische Weißöle genügt. Bei 200 bar Druck liegt die Lichtabsorption sogar erheblich unter den Grenzwerten, die für pharmazeutische Weißöle zugelassen werden.

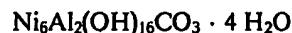
Katalysator A

1000 g, bei 500°C calcinierte γ -Aluminiumoxidstrangpreßlinge mit einem Durchmesser von 1,5 mm werden

mit 755 g einer Lösung übersprüht, die umgerechnet 22,1% MoO_3 , 8,5% NiO und 6,8 Gewichtsprozent Phosphorsäure enthält. Zur Herstellung dieser Lösung wird MoO_3 -Sublimat durch Erhitzen mit der berechneten Menge einer o-Phosphorsäure-Lösung aufgeschlossen. Zu dieser Lösung wird anschließend die erforderliche Menge $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ gegeben, wobei eine klare Lösung erhalten wird. Die imprägnierten Strangpreßlinge werden 12 Stunden bei 120°C getrocknet und anschließend 2 Stunden bei 350°C calciniert. Der fertige Katalysator enthält 5% NiO , 13% MoO_3 und 4% H_3PO_4 .

Katalysator B

Es wird die Herstellung des in der zweiten Hydrierstufe zu verwendenden Nickelkatalysators mit 30 Gew.-% Nickel beschrieben. Zur Fällung des Katalysatorvorläufers



werden die folgenden Lösungen 1 und 2 hergestellt:

Lösung 1

55,84 kg $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und 24,01 kg $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ werden in einer solchen Menge Wasser gelöst, daß insgesamt eine Lösung von 128 l entsteht.

Lösung 2

30,54 kg Na_2CC_3 werden in einer solchen Menge Wasser gelöst, daß eine Lösung von insgesamt 144 l entsteht.

Die Lösungen 1 und 2 wurden getrennt auf 80°C erhitzt und unter kräftigem Rühren in eine Vorlage gegeben, die 40 l auf dieselbe Temperatur erhitztes vorgelegtes Wasser enthielt. Die Zulaufgeschwindigkeit der Lösungen 1 und 2 wurde dabei so einreguliert, daß während der Fällung des Hydroxidcarbonats ein pH-Wert von 8 aufrechterhalten werden konnte. Der ausgefallene Niederschlag wurde nitrat- und alkalifrei gewaschen und anschließend bei 110°C getrocknet. 100 g des getrockneten Hydroxidcarbonats wurden mit 84 g eines Aluminiumoxids, das aus einer $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung (7,5% Al_2O_3) mit 25%igem NH_4OH bei einem pH von 6,5 und einer Temperatur von 85°C ein Aluminiumoxidhydrat gefällt, mit 0,25%iger $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung sulfatfrei gewaschen und bei 120°C getrocknet worden war, in einem Knetter unter Zusatz von Wasser gemischt. Nach einer Knetzeit von 30 Minuten wurde die Masse zu Strangpreßlingen von 1,5 mm Durchmesser verpreßt. Die Strangpreßlinge wurden getrocknet und 5 Stunden bei 500°C calciniert. Nach der Reduktion mit Wasserstoff bei 450°C wurde ein Katalysator mit 30 Gewichtsprozent Nickel erhalten. Eine röntgenographisch untersuchte Katalysatorprobe zeigte Nickelkristallite mit einer mittleren Größe von 40 Å. Durch die äußerst feine Verteilung des Nickels besitzt dieser Katalysator eine wesentlich höhere Aktivität als übliche Nickelkatalysatoren. Die Aktivität für die Hydrierung von Aromaten ist überraschenderweise sogar größer als die Platinkatalysatoren. Ein weiterer Vorteil so hergestellter Katalysatoren besteht darin, daß sie noch bei Temperaturen von über 400°C eingesetzt werden können, ohne daß ihre Aktivität durch Rekristallisation abnimmt. In diesem Temperaturbereich treten sowohl bei Raney-Nickel als auch bei Platin-Katalysatoren nach Adams bereits erhebliche, überwiegend durch Rekristallisation bedingte Aktivitätsverluste auf.